

YOU ARE NOW CONNECTED TO WPAT.

(C) DERWENT INFORMATION LIMITED, ALL RIGHTS RESERVED.

COVERS 1963 THRU WEEKLY UPDATE 9828/UP, 9828/UPEQ, 9825/UPA, 9823/UPB
AND WPI 9824/UPEQ.

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER 85-275851/44
SECONDARY ACCESSION C85-119835
XRPX N85-205876
TITLE High temp. solid electrolyte fuel cell - has
calcium and or cobalt doped yttrium chromite
layer protecting electrode from hot metal
vapour during electrolyte deposition
DERWENT CLASSES L03 X16
PATENT ASSIGNEE (WESE) WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP
INVENTORS ISENBERG AO, RUKA RJ, ZYMBOLY GE
PRIORITY 84.10.05 84US-657923 85.06.27 85US-749365
86.06.06 86US-871233
NUMBERS 6 patent(s) 9 country(s)
PATENT NUMBER (PN) APPLICATION NBR (AP) FILING DETAILS (FD)

US4547437 A 85.10.15 * 84US-657923 84.10.05
EP-180289 A 86.05.07 85EP-303921 85.06.04
~~R: BE DE FR GB IT SE~~
JP61091880 A 86.05.09 85JP-122369 85.06.04
CA1266375 A 90.03.06
EP-180289 B 90.05.02
R: BE DE FR GB IT SE
DE3577498 G 90.06.07

CITATIONS DE1922970; EP--55016; FR2292342; US3847653
1.Jnl.Ref

SECONDARY INT'L. CLASS. C25B-001/04 G01N-027/56 H01M-008/12
ABSTRACT US4547437 A

A high temp. solid electrolyte
electrochemical cell comprises two electrodes
(27,36) having a solid electrolyte (30)
between them, formed by vapour deposition
from metal halides at above 1000 deg. C. A
solid inter layer (28) of O2-permeable,
electrically conductive, Y chromite doped
with Ca and/or Cr is provided between at
least one electrode and the electrolyte to
protect the electrode from degradation by hot
metal halide vapours during electrolyte
deposition.

ADVANTAGE - The interlayer minimises
degradation of the (air) electrode by hot
halide vapours and reduced long term metal
diffusion from electrode materials, providing
better cell performance and stability at
operating conditions.

EQUIV ABSTRACT

EP-180289 B
A doped yttrium chromite composition,
characterized in that said composition
consists of a chromite having the chemical
formula (I) $Y1-xCa_xCr1-yCo_yO3$ or (II)
 $YCr1-yCo_yO3$ where x and y both equal 0.005 to
0.5. (7pp)
CPI: L03-E04
EPI: X16-C

ND
T:

1997-118

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-91880

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月9日

H 01 M 8/12

7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁) $\lambda_{500} =$

⑮ 発明の名称 高温固体電解質電気化学電池及びその製造方法

⑯ 特 願 昭60-122369

⑰ 出 願 昭60(1985)6月4日

優先権主張 ⑱ 1984年10月5日 ⑲ 米国(US) ⑳ 657923

㉑ 発明者 アーノルド・オットー アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ ウッ
アイセンバーク ドサイド・ロード 327

㉒ 発明者 ロスウェル・ジョン・ アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ チャ
ルカ ーチル・ロード 51

㉓ 発明者 グレゴリー・エバン・ アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ ウィ
ツィムボリー ルソン・ドライブ 216

㉔ 出 願 人 ウェスチングハウス・ アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ、ゲイ
エレクトリック・コー トウエイ・センター (番地ナシ)
ポレーション

㉕ 代 理 人 弁理士 加藤 統一郎

YCrO₃系固体電

セラコネクタ

明 加 書

1. 発明の名称：高温固体電解質電気化学電池及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 2つの電極を持ち、電極の中間部に固体電解質があり、1000℃を超える温度で金属ハロゲン化物の蒸気を蒸着させることにより前記電解質が形成され、高温度の前記金属ハロゲン化物の蒸気によって電極材料の品質が劣化する可能性がある高温固体電解質電気化学電池であって、導電性で酸素を透過させる固体酸化物から成る中間層物質が少なくとも一方の電極と電解質との間に配設されていて、高温度の金属ハロゲン化物の蒸気から電極を保護することを特徴とする電池。

2. 中間層物質の熱膨張係数が両側にある電極及び電解質の熱膨張係数と近似していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電池。

3. 中間層物質が、カルシウムもしくはコバ

ルト、またはカルシウム及びコバルト、をドーピングによって添加した亜クロム酸イットリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の電池。

4. 前記電池が圓形の内側電極と圓形の外側電極を持ち、固体電解質が圓形の内側電極と外側電極の間に配設されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の電池。

5. 中間層物質が化学式 $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Co_yO_3$ (式中、 x は 0.005 ~ 0.5 であり、 y は 0.005 ~ 0.5 である) で表わされる物質であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、または第4項に記載の電池。

6. 多孔質の支持体と、支持体上に配設された第一電極と、第一電極上に配設されたカルシウムもしくはコバルト、またはカルシウム及びコバルト、を添加した亜クロム酸イットリウムから成る中間層物質と、中間層上に配設

され中間層によって第一電極から隔離されている固体電解質と、固体電解質上に配設された第二電極とから成ることを特徴とする高温固体電解質電気化学電池。

7. 中間層物質が化学式 $Y_{1-x} Co_x Cr_{1-y} Co_y O_3$ (式中、 x は 0.005 ~ 0.5 であり、 y は 0.005 ~ 0.5 である) で表わされる物質であることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の電池。

8. 支持体がカルシアで安定化させたジルコニアから成り、第一電極がドーピングを行なった酸化物及びドーピングを行なわない酸化物または酸化物類の混合物から成り、電解質が安定化ジルコニウムから成り、第二電極がニッケルとジルコニアとのサーメットまたはコバルトとジルコニアとのサーメットから成ることを特徴とする特許請求の範囲第8項または第7項に記載の電池。

9. 高温度の金属ハロゲン化物の蒸気によって品質劣化が起こる可能性がある第一電極を

多孔質支持体に付着させ、導電性で酸蒸通過性の中間層物質を第一電極上に付着させて第一電極を高温度の金属ハロゲン化物の蒸気から保護し、中間層物質を高温度の金属ハロゲン化物の蒸気と接触させて中間層の全面に金属酸化物から成る固体電解質を形成させ、固体電解質の全面に第二電極を付着させることを特徴とする高温固体電解質電気化学電池の製造方法。

10. 中間層物質が、カルシウムもしくはコバルト、またはカルシウム及びコバルト、をドーピングによって添加した亜クロム酸イットリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の方法。

11. 中間層物質が化学式 $Y_{1-x} Co_x Cr_{1-y} Co_y O_3$ (式中、 x は 0.005 ~ 0.5 であり、 y は 0.005 ~ 0.5 である) で表わされる物質であることを特徴とする特許請求の範囲第9項、第10項に記載の方法。

12. 支持体がカルシアで安定化したジルコニ

3

アから成る管であり、第一電極がドーピングを行なった酸化物及びドーピングを行なわない酸化物または酸化物類の混合物から成り、固体電解質が安定化したジルコニアから成り、第二電極がニッケルとジルコニアとのサーメットまたはコバルトとジルコニアとのサーメットであることを特徴とする特許請求の範囲第10項または第11項に記載の方法。

13. 組成が化学式 $Y_{1-x} Co_x Cr_{1-y} Co_y O_3$ (式中、 x は 0.005 ~ 0.5 であり、 y は 0.005 ~ 0.5 である) で表わされる亜クロム酸塩と、化学式 $Y Cr_{1-y} Co_y O_3$ (式中、 x は 0.005 ~ 0.5 であり、 y は 0.005 ~ 0.5 である) で表わされる亜クロム酸塩とから成ることを特徴とするドーピングを行なった亜クロム酸イットリウム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温固体電解質電気化学電池に関する。

固体電解質を用い相互に接続された管状燃

4

料電池を採用した高温燃料電池発電装置は、米国特許第4,395,468号【アイゼンバーグ (Isenberg) 文献】に開示されている。各燃料電池の燃料電極、空気電極、固体電解質及び相互接続形態は、1981年11月20日に出版された米国特許出願第323,641号【出願人：アイゼンバーグ (Isenberg)】に開示されている。通常は、カルシア (calcia) で安定化されたジルコニアから成り、厚さが約100から200の多孔質の支持体に空気電極が付着されている。空気電極の厚さは約50ミクロン~1000ミクロン (0.05mm~1mm) であり、空気電極はたとえば $LaNiO_3$ 、 $CaNiO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、

$LaCoO_3$ 、 $LaCrO_3$ 等から成る。空気電極の外周面を気密の固体電解質の層が取囲んで配置されており、この固体電解質層は、通常はイットリア (yttria) で安定化したジルコニアから成り、その厚さは約1ミクロン~100ミクロン (約0.001mm~0.1mm) である。空気電極の半径方向の固定部分は相互接続材料に

よって被覆されている。相互接点材料としては、厚さ約50ミクロン(0.05mm)のドーピング(doping)を行なった亜クロム酸ランタンのフィルムを用いることができる。ドーピングにより亜クロム酸ランタンにカルシウム、ストロンチウムまたはマグネシウムが添加されている。

電解質及び相互接点材料は、いずれも、最高1450℃の温度下で行なわれる修正を加えた化学的蒸着法によって空気電極の上面に被覆されるが、電解質の蒸着ではジルコニウムまたはイットリウムのハロゲン化物の蒸気を使用され、相互接点材料の蒸着ではカルシウム、マグネシウム、ランタン等のハロゲン化物の蒸気を使用される。これらのハロゲン化物の蒸気は、電解質及び相互接点材料の被覆工程の初期に、空気電極の材料物質と反応してその品質劣化を招来する。この結果、ストロンチウム等のドーブ剤が電気電極から投出する場合や、ランタンまたはマンガン等の主成

成分が投出する場合もある。このような投出が原因となって、電解質の界面で重大な変化が起こり、空気電極の電気特性、化学特性及び機械特性に有害な変化が生じることがある。更に、電解質被覆後においても、電気化学電池動作時に、長期間にわたってマンガンが空気電極から電解質中に拡散する経時拡散が起こる可能性がある。従って、電解質層及び相互接点層蒸着時及び長時間にわたる電池の動作中において、空気電極を極めて反応性の高い塩素蒸気またはその他のハロゲン化物の蒸気から保護する何らかの手段が必要になる。

2つの電極を持ち、電極の中間部に固体電解質があり、1000℃を超える温度で金属ハロゲン化物の蒸気を蒸着させることにより前記電解質が形成され、高温度の前記金属ハロゲン化物の蒸気によって電極材料の品質が劣化する可能性がある高温固体電解質電気化学電池であって、高電圧で動作を遂行させる固体

7

酸化物から成る中間層物質が少なくとも一方の電極と電解質との間に配設されていて、高温度の金属ハロゲン化物の蒸気から電極を保護することを特徴とする電池を提供することが本発明の目的である。

高温度の金属ハロゲン化物の蒸気によって品質劣化が起こる可能性がある第一電極を多孔質支持体に付着させ、高電圧で動作を遂行性の中間層物質を第一電極上に付着させて第一電極を高温度の金属ハロゲン化物の蒸気から保護し、中間層物質を高温度の金属ハロゲン化物の蒸気と接触させて中間層の全面に金属酸化物から成る固体電解質を形成させ、固体電解質の全面に第二電極を付着させることを特徴とする高温固体電解質電気化学電池の製造方法も本発明の技術的範囲に含まれる。

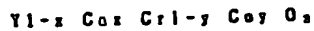
更に本発明によれば、化学式 $Y_{1-x}Co_xCr_{1-y}Co_yO_3$ (式中、 x は0.005～0.5であり、 y は0.005～0.5である)で表わされる亜クロム酸塩と、化学式 YCo_xCr_{1-y}

8

Co_yO_3 (式中、 x は0.005～0.5であり、 y は0.005～0.5である)で表わされる亜クロム酸塩とから成ることを特徴とするドーピングを行なった亜クロム酸イットリウム組成物が提供される。

最も好ましいに言えば、電極と電解質との間に配設される導電性で酸素透過性であり電極材料を保護する中間層として、所望なドーピングを行なった亜クロム酸イットリウムを提供することにより上述の問題は解決されるが、本発明は図示の形態であるのが好ましい。より詳細には、空気電極の上面に、高温度のハロゲン化物の蒸気による空気電極の品質劣化を最少限に抑え電極材料からの金属の経時拡散を低減する酸化物から成る中間層を設ける。この中間層の熱膨張係数は空気電極、電解質及び相互接点材料物質の熱膨張係数とよくマッチしているのが好ましい。電解質はまた相互接点材料の蒸着温度または蒸着温度以下の温度、即ち1000℃～1600℃で中間層を空気

電極に接続することができ、中間層は良好な導電性及び良好な融接透過性を持つ。上記のように極めて調製された全ての特性を持つ最も好ましい物質は、カルシウム及びコバルトをドーブした亜クロム酸イットリウムであり、この物質の化学式は以下の通りである。



(式中、 x は 0.005 ~ 0.5 であり、 y は 0.005 ~ 0.5 である。)

平板型または管形の燃料電池の空気電極の上面に、厚さ 0.001 μ m (1 ミクロン) から 1 μ m の上記の導電性及び融接透過性の電極層即ち中間層を配設することができる。この中間層は、各種の装置技法の任意のもので、空気電極に接続できる。

本発明をより明確に理解できるように、添付の図面を参照しつつ、以下に好ましい実施例について説明する。

本発明の特許第 4,395,580 号にも開示されてい

るように、燃料電池装置または燃料電池積層体は、複数の細長い図形燃料電池から構成される。各燃料電池は好ましくは管形であり、少なくとも隣接する電池と直列接続されている。電池は、軸方向の測定長さ部分にわたって、好ましくは電気化学的に活性な長さ全部にわたって電気的接続が行なわれる。各電池は約 1 ボルトの開路電圧を生じ、複数の電池を直列接続して所望するシステム電圧を得ることができる。

第 1 図に示すように、水素または一酸化炭素等の気体状燃料が電池 12 の外側を矢印 24 で示すように軸方向に流れ、空気または O_2 等の酸化剤が矢印 22 で示すように電池の内側を流れて流れる。反応剤燃料と酸化剤との位置関係を変更して、空気または O_2 が電池の周囲を流れ燃料が電池の内部を流れるようにすることもできる。このような構成にする場合には、電池の両電極を逆にしなければならない。図示した電池の場合には、融接分子が支

11

持体及び空気電極を通過して融接イオンに変化し、その融接イオンが電解質を通過して燃料電極で燃料と結合とする。以下の説明において、単独した管形の構造は本発明を限定するものと考えべきではない。また、本発明による中間層は、燃料電池以外の電気化学的電池、たとえば融接検知器、燃料検知器、電解質電池等にも応用できる。本明細書中で使用する「空気電極」という語は、酸化剤と接続する電極を意味し、「燃料電極」という語は燃料と接続する電極を意味する。

各電池 12 は、電池に必要上開性を与える多孔質の支持チューブ 26 を有する。例示した電池 12 の場合には、カルシアで安定化したジルコニアから成り、厚さ約 100 ~ 200 の多孔質壁部を形成する支持チューブがある。薄いフィルムから成る多孔質の空気電極即ちカソード 27 が支持チューブ 26 の外周面を取囲んでいる。例示したシステムのカソード 27 は、周知の技法で支持チューブ上に付着させた厚さ約

12

50 ミクロン ~ 1000 ミクロン (0.05 μ m ~ 1 μ m) の複合融化物組成である。カソード即ち空気電極は、ドーピングにより不純物を添加した融化物類、ドーピングを行わない融化物類または複数の融化物の混合物から成り、融化物の例としては、 $LaNiO_3$ 、 $CoNiO_3$ 、

$LaNiO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、ドーピングした融化インジウム In_xO_3 、各種の貴金属類、一般的に粘土類の融化物から成り融化コバルト、融化ニッケル、融化銅、融化鉄、融化クロム及び融化マンガン等を混入したその他の導電性の複合融化物、並びに上記の融化物類の組み合わせを挙げることができる。好ましいドーブ剤 (dopant) は、ストロンチウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、鉄及び銅である。

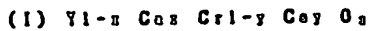
本発明の中間層として使用するハロゲン化合物蒸気からの保護作用を持つドーピングを行なった亜クロム酸イットリウム組成物は、電極層 27 に隣接させて電極層 27 の上面に配設し

13

14

た層28の形で示してあり、電極27と固体電解質30との中間部分及び電極27と相互接点材料34との中間部分に中間層を形成している。最も好ましい中間層はカルシウム及びコバルトをドーブした亜クロム酸イットリウムのフィルムであり、その好ましい厚さは0.001 μ m (1ミクロン) ~ 1 μ mである。スラリー吹付け、浸漬、塗布等を行なった後に焼結する方法、プラズマ炎吹付け法、物理的または化学的蒸着法等の種々様々な方法で中間層を空気電極に付着させることができる。

好ましい二成分ドーブ亜クロム酸イットリウムは以下の化学式で示される。

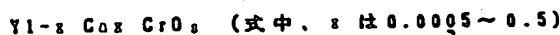


式中、 x は0.005 ~ 0.5であり、 y は0.005 ~ 0.5、好ましくは0.05 ~ 0.3である。

以下 余 白

15

特性、酸素透過性及び導電率を持ち保阻中間層材料として有用な物質ではあるけれども、高い焼結温度を必要とする。カルシウムまたはコバルトをドーブした亜クロム酸イットリウムの場合、式(1)中の x または y は零にすることができる。即ち、中間層に使用できる物質は以下の化学式で表わされる物質を含む。



$\text{YCr}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_3$ (式中、 y は0.0005 ~ 0.5) 上記2種の物質のうちでは、コバルトを含む組成物のほうが好ましい。

ドーブ剤としてカルシウムにコバルトを加えることにより、2成分がドーブされた亜クロム酸イットリウムが得られ、極めて良好な酸素透過性にできるとともに、所望温度範囲である25℃から1000℃の温度範囲全体での熱膨張特性の合致も極めて良好にできる。コバルトを用いることにより、焼結性も改良され、導電率が改良されて抵抗率が下がる。カルシ

上記の特に好ましい保阻中間層中には、カルシウム及びコバルトの両方が存在している。

ドーピング元素を含まない亜クロム酸イットリウムは、高温におけるハロゲン化物蒸気との反応性は高くはないけれども、特に良好な導電体でもなく比較的望ましくない熱膨張特性を持つ。カルシウムをドーブした亜クロム酸イットリウムは、保阻中間層材料として有用な物質であり、相当良好なハロゲン化物蒸気保阻特性、酸素透過性及び導電率を有する。しかしながら、カルシウムをドーブした亜クロム酸イットリウムの熱膨張係数は、電解質、空気電極及び支持チューブに合った好ましい熱膨張係数よりも小さい。また、カルシウムをドーブした亜クロム酸イットリウムは、使用可能な好ましい製造温度下では、製造時に要求される適切な焼結が困難である。コバルトをドーブした亜クロム酸イットリウムも、相当良好なハロゲン化物蒸気保阻

16

ウム及びコバルトの両方が亜クロム酸イットリウムの内部でドーブ剤として相互作用を及びし合って、焼結特性を与え、最高度のハロゲン化物蒸気保阻界面を与え、引き続いて行なわれる電極層及び相互接点層の蒸着時における1000℃を超える温度でのハロゲン化物蒸気との有害な相互作用を最少限に抑えて空気電極の品質劣化を最少限にとどめる。

本発明は、上述した特定の好ましい保阻中間層組成物のみに限定されるものではない。導電性であり、1000℃における抵抗率が約0.3オーム・cm以下であって、酸素透過性であり、約1000℃を超える温度で固体電解質から発生し電極材料との反応性が極めて高い高温のハロゲン化物蒸気からの保阻特性を持つ固体状のドーブされた亜クロム酸イットリウムは全て本発明の技術的範囲に含まれる。中間層は配設された両側の電極及び電解質の熱膨張特性と近似した熱膨張特性を持つもの

でなければならず、 $25^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲での平均融解速度が約 $0 \times 10^{-4} \text{H/H}$ でからの $13 \times 10^{-4} \text{H/H}$ で程度でなければならない。本発明の好ましい亜クロム酸イットリウムは、コバルトをドーブした亜クロム酸イットリウム及びコバルトとカルシウムの両方をドーブした亜クロム酸イットリウムである。

中間層20の外周面全体を気密の固体電解質30が取囲んでおり、例示した電池の場合には、この固体電解質はイットリア(yttria)で安定化したジルコニアから成り、その厚さは約1ミクロン～約100ミクロンである。周知の高圧蒸着法によって、電解質30を中間層上に付着させることができる。しかしながら、電解質の蒸着時には、たとえばマスクをかけて、中間層20の選定半径方向部分32には電解質が付着しないようにしておき、この部分32に相互接続材料34の層を付着させる。

細長い各電池12の作用長全体に延びているのが好ましい相互接続材料34は、酸化剤雰囲気

19

ニッケルまたはコバルトとジルコニアとのサーメットから成り同じ厚さ、即ち約100ミクロンの厚さの層30が付着している。

第2図は、選定した複数の燃料電池12を相互に直列接続した接続を示す図である。例えばニッケル酸塩の金属フェルト40によって相互の電気接続を強固にするのが好ましい。フェルトは図形電池12の軸方向に延びて加圧接続によって結合しており、加圧接続により動作中に焼結結合ができる。燃料が電池の内側を流れる逆の電池構造の場合には、たとえばドーブした H_2O 、その他の還元性酸化物酸塩からフェルト材料をつくる。

動作中は、空気または O_2 が図形電池12の中心部を流れて、外面部の上方を燃料が流れる。酸素分子は、多孔質支持体26、カソード27及び中間層20を通り抜けて放出する。燃料は、アノード36を通り抜けて放出する。酸素イオンが電解質30を通り抜ける。電解質

21

気及び燃料雰囲気の間雰囲気下で導電性でなければならない。従って、例示した電池の気密相互接続体34は電解質とほぼ同じ厚さ、即ち約5ミクロン～約100ミクロンの厚さである。好ましい相互接続材料物質は、カルシウム、ストロンチウムまたはマグネシウムをドーブした亜クロム酸ランタンである。

固体電解質30は、アノード36となる第二の多孔質電極によって実質的に取囲まれており、このアノードは、たとえばニッケルとジルコニアのサーメット(carbo)またはコバルトとジルコニアとのサーメットから成る燃料電極である。図示したように、アノード36も不連続であり、アノード36と相互接続部34及びカソード27との直接的電気的接続を避けるに充分な間隔が相互接続部34との間にある。例示したアノードの厚さは、約100ミクロンである。

相互接続部34の上方には、好ましくは燃料電極(アノード)36と同じ材料物質、即ちニ

20

及び電極の作用下でこれらの反応剤が電気化学的に反応し合って、水蒸気及び炭酸ガスとの生成物が生じ、熱と電気エネルギーが発生する。高温度の水蒸気及び炭酸ガスは燃焼しなかった燃料とともに電池から運び出され、電力は一つの電池の内側カソード27から次の電池の外側アノード36に直列に送られる。通常は、図示していない導線を介して電力を取出す。

電解質材料または相互接続材料の蒸着時には、ハロゲン化合物が、成長した蒸着物を通り抜けて放出する酸素と反応する。電池の中心部に供給される O_2 ガスまたは H_2O ガスから酸素が生じ、金属ハロゲン化合物の蒸気が電池チューブの外面を取巻いている。1000℃またはそれ以上で行なわれる反応時には、注入した金属ハロゲン化合物に加えて、直列電極または電化水素が発生する可能性がある。これらのハロゲン化合物の蒸気は非常に反応性が高く、ランタン、マンガン及びストロンチウム

22

等を含む空気電極を設ける可能性がある。
本明細書に記述した低圧中間層は、このような品質劣化を少なくし、マンガン等の金属イオンの空気電極から電解質への経時的拡散を抑える。ハロゲン化合物は、ドーブした亜クロム酸イットリウムから成る中間層にも侵入するけれども、その結果生成する塩化イットリウム及び塩化クロム等の反応生成物は、電解質との界面で有害な協作用は起こさない。
ドーブした亜クロム酸イットリウムは、ドーブした亜マンガニウムランタン等から成る空気電極材料の代わりにハロゲン化合物蒸気と反応する低圧層を形成し、これらの蒸気と反応を行なう。

本発明による方法においては、壁厚1.500、外径13.00の多孔質カルシア安定化ジルコニア製の支持チューブに、たとえばドーブした亜マンガニウムランタンから成る厚さ1.00の空気電極を設ける。スラリー吸付け法等により、たとえばカルシウム及びコバルトをドー

23

次に、実施例を挙げて、本発明を例示する。

実 施 例 1

各種の中間層酸化物の特性を調べるために、成分酸化物類を磨砕し、混合し、型内の圧力で約352Kg/cm² (5000 psi) の圧力で加圧し、白金箔に包んで炉に入れて1300℃～1800℃で焼結して、表1に示す試料組成物1～8の組成を持つ2.54cm×0.84cm×0.84cm (1インチ×0.25インチ×0.25インチ) の棒状体を作った。密度を測定し、熱膨張の測定を4回行い、膨張計(dilatometer)を用いて熱膨張率を測定した。結果を表1に示したが、表1の試料8は支持チューブ用の試料である。

以下 余 白

ブした亜クロム酸イットリウムから成る厚さ0.500の層を付着させる。次に、2成分ドーブした亜クロム酸イットリウム層を含むチューブを空気中で約1200℃～1800℃の温度に約3時間から1時間程度加熱し、焼結した亜クロム酸層を空気電極に一体結合させる。後に相互接結部を付着させる半徑方向部分の亜クロム酸層にマスクを施す。約1200℃で気体状のYCl₃及びZrCl₄からの金属酸化物の蒸着により、電解質を付着させる。半徑方向部分のマスクを取除いた後、クロム、ランタン及びマンガンの塩化物蒸気を用いて、蒸着によって、ドーブされた亜クロム酸イットリウムの上面に相互接結物質を付着させる。最後に、電解質の上面に燃料電極を付着させる。かくして、空気電極、相互接結材料及び電解質材料の高圧度下における付着時に、2成分ドーブした亜クロム酸イットリウムが上記の各層の中間部分で独特ハロゲン化合物蒸気低圧中間層として働くことになる。

24

表 1

焼結試料組成物	加熱処理温度、時間 及びガス雰囲気	密度計算値 (g/cm ³)	1000℃における抵抗率 (オーム・cm)	25℃～1000℃の温度内 における平均熱膨張率 (K/K℃)
(1) $Y_{0.9}Co_{0.1}CrO_2$	1400℃ 50min. Air 1600℃ 2hr. H_2 1300℃ 18 hr. Air	3.1 4.1	0.270	8.1×10^{-6}
(2) $Y_{0.9}Co_{0.1}Cr_{0.9}O_{0.1}O_3$	1450℃ 2 hr. Air	4.7	0.043	8.2×10^{-6}
(3) $Y_{0.9}Co_{0.1}Cr_{0.05}O_{0.15}O_3$	1500℃ 3 hr. Air	5.5	0.032	10.6×10^{-6}
(4) $Y_{0.9}Co_{0.1}Cr_{0.0}O_{0.2}O_3$	1400℃ 1 hr. Air	5.4	0.031	12.2×10^{-6}
(5) $YCr_{0.0}O_{0.2}O_3$	1600℃ 1 hr. Air	5.5	0.061	
(6) $(ZrO)_{0.05}(CoO)_{0.15}$				10.0×10^{-6}

26

要からわかるように、試料1(コバルトを含有しない)は試料6(高温燃料電池の代表的な支持チューブ材料)よりも熱膨張率が非常に小さく、密度も低い。また、抵抗率も試料6よりも高い。適切な焼結を行うためには、長い時間要することも判明した。好ましい2成分ドーブ物質である試料2～4は、優れた低抵抗率と、高密度を示すとともに、良好な密度-時間焼結因子を示した。試料3は、支持チューブ用の試料6と非常に良く合致する熱膨張特性を示した。試料5(カルシウムを含有しない)の抵抗率は比較的高く、試料2～4よりも熱電率が低く、密度は良好であったが焼結密度が比較的高密度であった。試料1～5は全て良好な酸素分子透過性を示し、中間層材料として有用なものであると考えられる。

実 施 例 2

27

カルシウム安定化ジルコニアから成る支持チューブに付着させたドーブした亜マンガン酸ランタンから成る空気電極に、実施例1の要の試料1の組成物から成る厚さ約0.025mmの中間層をスラリー吹付けにより付着させた。気孔率30%の多孔質支持体の外径は13mmであり、厚さ約1mmの $La_{0.9}Sr_{0.1}O_3$ から成る空気電極で被覆した支持体を用いた。上記の層構造のチューブを1400℃で約1時間加熱して、焼結させた。 $Y_{0.9}Co_{0.1}CrO_2$ の層の上に、イットリウム安定化ジルコニアから成る電解質をハロゲン化物蒸気の中で約1200℃で蒸着させた後、燃料電極を付着させて、管形の燃料電池を得た。空気電極と相互接続部または電解質との中間部に亜クロム酸から成る中間層のない同様の燃料電池と、上記のように

28

して製造した燃料電池の1000℃における安定性を比較した。 $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ 中間層を持つ燃料電池は、電解質蒸気の蒸着における空気電極の侵食が少ないため、動作条件下においてより優れた動作特性及び安定性を示した。中間層の存在によって酸素の透過が助けられる現象は認められなかった。実施例1の炭の試料2~4のようにドーパ剤としてコバルト及びカルシウムを含有する中間層は、長期間にわたる燃料電池の動作を更に良好なものにすると考えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、単管型の燃料電池の斜視図であり、空気電極の上面に中間層が図示されている。

第2図は、2つの隣接する燃料電池を切断した断面図である。

- 26・・・支持チューブ
- 27・・・空気電極(カソード)
- 28・・・中間層
- 30・・・固体電解質
- 38・・・燃料電極(アノード)

12・・・電池

29

30

